



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Design of High-performance Electro/Photo Catalysts and Energy Storage Devices Based on Molybdenum Sulfide   |
| Author(s)    | Zhang, Yuxiao   |
| Citation     | 大阪大学, 2020, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/77625">https://hdl.handle.net/11094/77625</a>   |
| rights       |   |
| Note         | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

### Abstract of Thesis

|  |   |
|--|---|
| Name ( 张雨潇 / ZHANG YUXIAO )  |   |
| Title  | Design of High-performance Electro/Photo Catalysts<br>and Energy Storage Devices Based on Molybdenum Sulfide<br>(硫化モリブデンを基盤とした高性能電極／光触媒<br>およびエネルギー貯蔵デバイスの設計) |
| <b>Abstract of Thesis</b>  |   |
| <p>Molybdenum sulfide (<math>\text{MoS}_2</math>) have been excepted as a promising candidate applied in energy storage or catalysts applications. Traditional energy storage devices or electrocatalysts are usually high toxic chemicals or expensive noble metals. <math>\text{MoS}_2</math> is a potential cheaper, low toxic alternative candidate with relatively high performance. Aiming on different application, I developed different kinds of <math>\text{MoS}_2</math> by in-situ growth, hybrid phase engineering, vacancies engineering, etc. and tried to reach a high catalytic or electrochemical performance. In this thesis, modified <math>\text{MoS}_2</math> was directly used or constructed into different material system as supercapacitor, electrocatalyst and photocatalyst. The new synthesis method and materials design route presented in this thesis would give some guidance of more efficient systems to extend the application of <math>\text{MoS}_2</math>.</p> <p>Chapter I addresses the fundamental of <math>\text{MoS}_2</math> properties and recent progress on the modification of <math>\text{MoS}_2</math> and its applications.</p> <p>In Chapter II, a unique <math>\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{MoS}_2</math> nanostructured composite is prepared on Mo net surface through an in-situ hydrothermal synthesis. During the synthesis process, Mo net serves as not only a support but also Mo source for the inner layer of <math>\text{MoS}_2</math> and reductant for GO. The as-synthesized <math>\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{MoS}_2@\text{Mo}</math> directly acts as a supercapacitor electrode which exhibits excellent electrochemical performance. A symmetric supercapacitor device consisting of two <math>\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{MoS}_2</math> electrodes is assembled, which exhibits an energy density of 6.22 Wh kg<sup>-1</sup> and power density of 1.87 kW kg<sup>-1</sup>.</p> <p>In Chapter III, a series of researches for synthesizing hybrid 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> have been carried out. Hybrid 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> has been synthesized under relatively mild condition, but the controlling of 1T/2H ratio is still an issue which has not been discussed in detail. In this chapter, the synthesis methods of hybrid phase 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> with controllable 1T concentration are investigated. The electrochemical hydrogen evolution reaction is then presented on 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> possessing different contents by both experiments and theoretical calculations.</p> <p>In Chapter IV, a S vacancy-induced hybrid-phase <math>\text{MoS}_2</math> with Ru metal was synthesized. In order to achieve a higher catalytic efficiency, defects strategies such as phase engineering and vacancy introduction are considered as promising methods for natural 2H-<math>\text{MoS}_2</math> to increase the number of active sites and to promote electron transfer rate. In this chapter, a new two-step defect engineering process to generate vacancies-rich hybrid-phase <math>\text{MoS}_2</math> and to introduce Ru particles at the same time, which includes hydrothermal reaction and a subsequent hydrogen reduction is developed. The electrochemical hydrogen evolution reaction performance, as well as photocatalytic hydrogen evolution performance in the ammonia borane dehydrogenation are evaluated. Both catalytic activities are boosted with the increase of defects concentrations in <math>\text{MoS}_2</math>, which ascertains that the defects engineering is a promising route to promote catalytic performance of <math>\text{MoS}_2</math>.</p> <p>In Chapter V, a hydrothermal synthesis of hybrid 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> phase coupled with SiC as a heterojunction photocatalyst for 4-nitrophenol (4-NP) degradation is reported. Hybrid 1T/2H-<math>\text{MoS}_2</math> phase shows higher catalytic activity than the 2H-<math>\text{MoS}_2</math> and exhibits better stability than the 1T-<math>\text{MoS}_2</math>, which is more favorable than the 2H-<math>\text{MoS}_2</math> in the photocatalytic reactions. SiC acts as a counterpart of heterojunction structure and morphology modifier, which dramatically promotes the reaction rate and visible light responsibility, providing new candidates and strategies in photocatalysis.</p> <p>Finally, the overall conclusions of the present thesis are described in Chapter VI.</p> |   |

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

|                           |     |          |
|---------------------------|-----|----------|
| 氏名 ( ZHANG YUXIAO (張雨瀟) ) |     |          |
|                           | (職) | 氏名       |
| 論文審査担当者                   | 主査  | 教授 山下 弘巳 |
|                           | 副査  | 教授 関野 徹  |
|                           | 副査  | 教授 吉矢 真人 |
|                           | 副査  | 准教授 森 浩亮 |

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、様々な合成方法、修飾方法によりナノ構造および化学特性を制御した硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )を合成し、これらを触媒およびスーパーキャパシタへと応用している。本論文は以下のように要約される。

- (1) 水熱合成手法によりモリブデン金属ネットの表面に  $\text{MoS}_2/\text{RGO}/\text{MoS}_2$  電極を作製し、そのスーパーキャパシタとしての電気充放電特性について調査している。モリブデン金属ネットは基板としてだけでなく、 $\text{MoS}_2$  のモリブデン源と GO (Graphene Oxide)の還元剤として働くことで、ユニークなキャベツ型表面微細構造を持つ電極が作製されている。合成段階で生じた RGO (Reduced Graphene Oxide)は高速電子輸送特性と柔軟性を兼ね備えた担体として機能することを見出している。
- (2)  $\text{MoS}_2$  は一般的に 2H 相が安定であり、1T 相  $\text{MoS}_2$  はより優れた化学性能を有しているが、その合成は極めて難しい。本論文では層間イオン誘起相変態に基づいてソルボサーマル合成法により 1T/2H 両相を有する  $\text{MoS}_2$  を合成している。実験と理論計算の両面から、電気化学的水素発生反応と 1T 相濃度との関係について調査したところ、水素発生活性は 1T 相濃度に依存し、1T 相  $\text{MoS}_2$  が優れた水素生成活性サイトとして機能することを見出している。
- (3) 2 段階の欠陥エンジニアリングプロセス合成法により、S 欠陥が存在するハイブリッド相 1T/2H- $\text{MoS}_2$  を合成し、同時に光触媒活性サイトとして機能する Ru 金属粒子を固定化している。材料の光触媒特性をアンモニアボランからの水素生成反応により、電極触媒性能を電気化学的水素発生反応により評価し、欠陥量 (S 欠陥と 1T 相欠陥) の増加に伴い、光触媒・電極触媒活性が共に向上することを明らかにしている。
- (4)  $\text{MoS}_2$  のバンド間励起によって生成される励起電子のエネルギーは十分に高くないため、光触媒としての応用が制限されている。そこで、ハイブリッド相 1T/2H- $\text{MoS}_2$  と SiC を組み合わせてヘテロ接合構造を形成し、材料の光電子とホールの分離効率の向上を試みた。材料の光触媒性能を可視光照射下での 4-ニトロフェノール(4-NP)の光触媒分解反応により評価し、1T 相  $\text{MoS}_2$  が 4-NP 光触媒分解反応の活性サイトとして機能することで、2H 相のみを有する  $\text{MoS}_2$  を用いた場合よりも光触媒性能が向上することを見出している。

以上のように、本論文は目的とする触媒・デバイスに合わせて  $\text{MoS}_2$  の性能を高める合成方法・修飾方法を考案し、ナノ構造や欠陥を制御することで、新規光触媒やキャパシタを創製することに成功している。これらは、材料工学分野、エネルギー貯蔵分野や触媒分野の基礎、応用面に大きく貢献する内容である。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。